

果胶酶细化处理对葛麻结构和性能的影响

李慧皓^{1,2}, 齐鲁^{1,2}

(1. 天津工业大学生物与纺织材料研究所, 天津 300387; 2. 天津工业大学天津市改性 with 功能纤维重点实验室, 天津 300387)

摘要: 研究果胶酶细化对葛麻结构和性能的影响, 分析了葛麻细化对纤维的拉伸断裂强度、残胶率和细度的影响, 并用 SEM、FT-IR、XRD 对处理后的葛麻纤维表面形态结构、聚集态结构进行了表征. 结果表明: 经细化处理后, 葛麻断裂强度达到 3.250 7 cN/dtex, 残胶率由原来的 60.2% 降至 21.28%, 细度达到 4.9 tex; 经过细化处理后葛麻纤维表面光滑, 胶质成分减少, 结晶度提高; 由此说明果胶酶细化对葛麻纤维的细化效果较好, 改善了纤维的基本性能.

关键词: 葛麻纤维; 果胶酶; 细化; 拉伸断裂强度; 残胶率; 形态结构

中图分类号: TS 123 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2013)02-0031-04

Influence of bio-enzymatic refining on structure and properties of pueraria fiber

LI Hui-hao^{1,2}, QI Lu^{1,2}

(1. Institute of Biology and Textile Materials, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Modification and Functional Fibers, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The effects of bio-enzymatic refining on the structure and performance of pueraria fibers are explored. The effects of refinement processes on pueraria fiber's amount of residual gum, tensile breaking strength and fineness are analyzed and discussed. The morphology and structure of degummed pueraria fiber are examined by SEM, FT-IR and XRD analysis. The results show that after refining, the breaking strength of the fiber can be up to 3.250 7 cN/dtex, the amount of residual gum reduces from 60.2% to 21.28%, and fineness is 4.9 tex. The fiber has smooth surface with less glial and high degree of crystallinity. This indicates that bio-enzymatic refining method is good for extraction of pueraria fiber. It improves the basical property of the fiber significantly.

Key words: pueraria fiber; bio-enzyme; refinement; tensile breaking strength; amount of residual gum; morphology and structure

葛藤(*pueraria lobata*(willd)ohwi)又名野葛、葛麻, 属豆科(Leguminosae)蝶形花亚科葛属(*pueraria* DC)^[1], 为多年生落叶麻本植物, 具肉质块根. 自古以来, 葛藤既作为中药, 同时也是重要的经济作物, 是集医药、保健食品、优质纤维、优良饲草、水土保持、改良土壤于一体的植物. 葛是我国卫生部首批批准药食两用植物, 根、茎、叶、花均可入药, 葛根素有“亚洲人参”之美誉, 在医药方面具有极高研究开发价值. 葛藤的根与

大豆的根一样, 具有根瘤菌能够使葛藤更好地吸收土壤中的氮素, 同时其残体分解也有利于土壤中氮素的积累^[2], 不仅可以为自身提供足够养分, 还能改善土壤结构, 提高土壤肥力, 在退耕还林、山川绿化中发挥重要作用, 因此葛藤被誉为“大地良医”^[3]. 在健身、安全、保健的纺织品新市场中, 利用葛麻纤维开发出独具特色的功能性葛麻纺织品不仅符合了“绿色消费”的时尚需求, 而且是一种典型的保健^[4]纺织品. 由

收稿日期: 2012-11-26

第一作者: 李慧皓(1988—), 男, 硕士研究生.

通信作者: 齐鲁(1952—), 男, 研究员, 博士生导师. E-mail: luqi005@sina.com

于葛麻原麻不能直接用于纺织品,需要先对其进行细化处理,因此本文提出了葛麻纤维生物酶细化的新方法.利用生物酶对葛麻进行细化处理,其作用条件温和,对纤维损伤小,易掌握细化的程度,有利于提升葛麻质量,且耗水少、污染轻^[9].

1 实验部分

1.1 材料与仪器

所用材料包括:葛麻,采自四川山区;酶(PC-3型),活力 30 000 μ /mL,有效 pH 值范围 3.0~4.5,最适宜反应温度 40~45 $^{\circ}$ C,天津市利华酶制剂技术有限公司产品;无水磷酸氢二钠,AR 级,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;柠檬酸,AR 级,天津市风船化学试剂科技有限公司产品;浓硫酸(98%),市售.

所用仪器包括:DZKW-D-2 型电热恒温水浴锅,DZTW 型调温电热套,北京永光明医疗设备厂产品;DZF-6050 型真空干燥箱,上海一恒科技有限公司产品;TG328A 型电子天平,上海精密仪器厂产品;LLY-06 型电子单纤维强力仪,莱州市电子仪器有限公司产品;Y1713 型纤维切断器,常州第三纺织机械厂产品;Vector-22 型红外光谱测试仪,德国 BRUKER 公司产品;Quanta200 型扫描电镜,荷兰 FEI 公司产品;D8Discover 型 X 射线衍射仪,德国 BRUKER/AXS 公司产品.

1.2 缓冲溶液的配制

由于酶处理需要一定的环境,所以需要配制磷酸二氢钠-柠檬酸溶液作为缓冲溶液.分别配制 0.2 mol/L 的磷酸二氢钠溶液 1 000 L 以及 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液,需要时可按一定配比配置成特定 pH 值的缓冲溶液^[9].

1.3 生物酶细化工艺

本实验中选用的酶为果胶酶,作为一种复合酶^[7],果胶酶可以较好地去除半纤维素、木质素等胶质成分.根据葛麻和果胶酶的化学性质,本实验采用果胶酶细化葛麻纤维的工艺流程为:

葛麻试样准备 \rightarrow 2 g/L 的 H_2SO_4 于 60 $^{\circ}$ C 预酸处理 1 h \rightarrow 水洗 \rightarrow 酶处理 \rightarrow 98 $^{\circ}$ C 热水失活处理 15 min \rightarrow 水洗 \rightarrow 60 $^{\circ}$ C 烘干 3 h.

1.4 性能测试

(1) 残胶率测试.随机称取一定质量的麻样,烘干至质量恒定,称其质量,记为 m_1 ;然后将试样放于含有 150 mL 20 g/L 氢氧化钠溶液且装有球型冷凝管的三角烧瓶中,煮沸 3 h(如果是未脱胶葛麻,沸煮 1 h 后,

更换新的氢氧化钠溶液,然后继续沸煮 2 h).取出试样后水洗、烘干称重,其质量记为 m_2 .葛麻的残胶率按下式计算:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为试样的干质量; m_2 为测定含胶率后的试样干质量.

(2) 力学性能测试.葛麻束纤维的力学性能在电子单纤维强力仪上测定^[8].每组样品分别测 15 组数据,取平均值.隔距 10 mm,速率 1 mm/min,温度 25 $^{\circ}$ C,湿度 50 %.

(3) 细度测试.采用中段切断称重法,利用 Y1713 型切断器切取 20 mm 长的葛麻纤维,计数葛麻纤维的根数,采用电子天平称重,葛麻纤维的细度为:

$$N = \frac{G}{L \times n} \times 1\,000(\text{tex}) \quad (2)$$

式中: n 为葛麻纤维的根数; L 为葛麻纤维的长度(mm); G 为中段葛麻纤维的质量(mg).测试时,将在外观上呈现单纤维形状的葛麻工艺纤维束视为一根葛麻单纤维,如果工艺纤维束存在分叉现象,其分叉长度在 5 mm 及以上时,按分叉的根数计数.

(4) 表面形态观测.对葛麻纤维进行喷金后,采用 Quanta200 型电子扫描显微镜观察其表面形貌.

(5) 红外光谱分析.采用 VECTOR22 型傅里叶红外光谱仪进行测试,扫描范围 4 000~400 cm^{-1} .

(6) X 射线衍射.采用 D8Discover 型 X-ray 衍射仪进行测试,Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围为 $2\theta = 10^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$.

2 结果与讨论

2.1 残胶率、细度及力学性能

经细化处理后的葛麻纤维和原麻纤维的残胶率、细度和力学性能对比如表 1 所示.其中,残胶率的测试是取细化后样品 1.013 0 g 进行的,断裂强度是在约 1 g 样品中取 15 根单纤维进行测试所得,细度是在约 1 g 样品中取 100 根单纤维进行测试所得.

表 1 葛麻的残胶率、细度和力学性能

Tab.1 Amount of residual gum, fineness and mechanical properties of pueraria fiber

参数	处理前葛麻	处理后葛麻
残胶率/%	60.20	21.28
断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	0.790 9	3.250 7
细度/tex	20.25	4.9

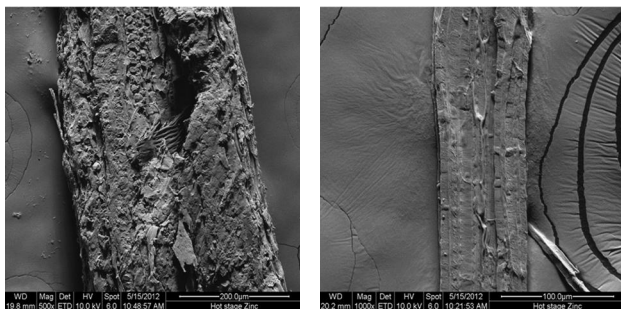
由表 1 可知,葛麻纤维在细化后残胶率和细度显

著下降,说明纤维上的非纤维素明显减少,胶质得到较好的去除,纤维得以分离,同时这一效果可经过SEM的进一步分析得以验证.从上述数据可知,细化工艺提高了葛麻纤维的性能,改善了其可纺性,同时对纱线的条干均匀度以及强力影响较大.

由表1数据可知,本实验得到的葛麻经细化处理后,其力学性能也优于原麻纤维.这是由于细化中胶质得以较好的去除,葛麻纤维内部存在的弱节减少,均匀性得到提高;同时伴随着半纤维束及木质素的去除,葛麻纤维中纤维素含量提高,结晶度提高,纤维中分子排列比较有序、规整,分子间结合力较强.综合表现为葛麻纤维断裂强度增加,即纤维力学性能变好.

2.2 扫描电镜分析

细化前后葛麻纤维的形态如图1所示.



(a) 葛麻原麻(500倍) (b) 细化后葛麻(1000倍)

图1 葛麻纤维的SEM分析

Fig.1 SEM photos of pueraria fiber

由图1可以看出,葛麻原麻纤维表面分布有大量的胶质,表面粗糙、不平整,有很多纵向缝隙和孔洞,均匀度较差,说明纤维中含有大量的半纤维素、木质素等非纤维素成分,这些成分包裹着葛麻原纤,只有少量的束纤维暴露出来,纤维粗细差别较大.细化后的葛麻纤维表面比较平整,说明胶质成分已经膨润或部分分解,纤维束内部胶质很大程度被分离,单纤维分离效果较好.但该工艺所得纤维仍然比较粗,还不能运用于纺织领域,且表面仍附着部分未脱落的胶质物质,部分区域很不光滑.

2.3 红外分析

葛麻纤维红外光谱的吸收峰位置和强度与各原子振动频率有关,与其化学组成及化学键类型和数量等也密切相关.图2所示为葛麻纤维的红外谱图.

由图2可以看出,葛麻的细化反应没有新的官能团产生,但是红外谱图的透过率却发生明显变化.因为葛麻是由纤维素、半纤维素、木质素等多种成分组成的复合体,其结构非常复杂,所以其红外谱图不能只考虑纤维素本身所含有的官能团,还有考虑胶质的

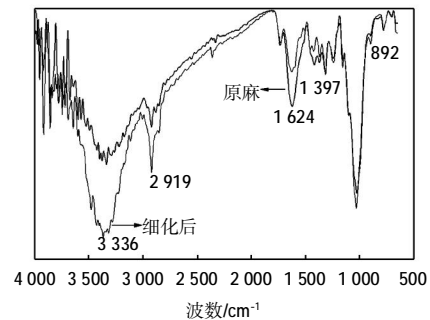


图2 葛麻纤维的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of pueraria fiber

官能团. 3336 cm^{-1} 附近有一个宽而强的吸收峰,为-OH基(分子内氢键)伸缩振动所引起的一个特征峰,由于细化后,葛麻纤维素含量相对升高,所以细化麻在此处的吸收强度比原麻要强得多; 2919 cm^{-1} 处宽而窄的吸收峰是甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)的对称与不对称伸缩振动特征峰,是纤维素的特征吸收峰,其变化说明葛麻纤维中纤维素含量得到提高; 1624 cm^{-1} 处为木质素的C=O伸缩振动吸收峰,该峰趋于消失,说明该细化工艺使木质素发生了降解,减少了木质素的含量; 1397 cm^{-1} 为纤维素的CH弯曲振动; 892 cm^{-1} 处葛麻纤维中的 β -D葡萄糖苷键特征峰吸收值变化很小,表明纤维素在脱胶过程中结构变化不大.

由此可见,葛麻纤维中的半纤维素、木质素的特征峰吸收强度明显变低甚至消失,表明本文所采用的细化方法可以有效去除原麻中存在的低分子物质,从而得到葛麻纤维,有利于葛麻纤维在纺织中的应用.

2.4 XRD分析

葛麻纤维细化前后的X射线衍射图如图3所示.根据X射线衍射图及分峰结果对葛麻纤维的结晶度、晶粒尺寸等结晶结构参数进行计算,计算结果如表2所示.

由图3和表2可以看出,细化前后葛麻的X射线

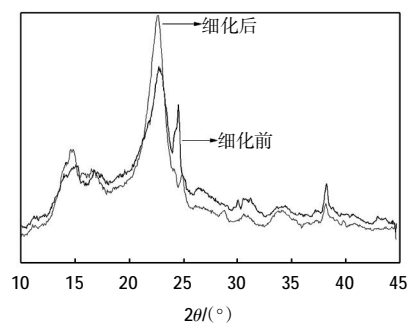


图3 葛麻纤维的XRD谱图

Fig.3 XRD analysis of pueraria fiber

表 2 葛麻纤维的 XRD 分析表
Tab.2 XRD analysis of pueraria fiber

名称	$2\theta/(\circ)$	d/nm	D/nm	结晶度/%
原麻	22.670	0.391 91	2.5	17.41
	24.451	0.363 75	21.1	
	14.170	0.624 50	1.7	
	38.203	0.235 38	16.9	
细化麻	22.549	0.393 98	4.5	71.56
	38.143	0.235 74	15.2	
	33.739	0.265 44	0.8	
	14.140	0.625 82	2.0	

衍射强度曲线并没有发生明显变化,结晶峰强度稍有增强,纤维主要衍射部分仍分别出现在 2θ 为 14° 和 22° 左右,说明葛麻主要为典型的天然纤维素 I 结构。同时细化后葛麻的特征峰位置并没有发生较大变化,说明该细化工艺并没有改变葛麻纤维的结晶结构属性。细化处理后的葛麻纤维在 $2\theta = 22^\circ$ 左右峰形变尖,说明纤维素有序程度得到了提高。细化后葛麻的结晶度增加,说明在细化过程中有部分木质素、半纤维素分解,随着胶质成分的减少,使得纤维素的含量相对提高。葛麻纤维的结晶程度增加表明葛麻纤维的大分子链段排列更加规整,无定形区相对较小,力学性能变好。

3 结 论

(1) 经过生物细化后所得到的葛麻纤维断裂强度达到 3.2507 cN/dtex , 残胶率由原来的 60.2% 降为 21.28% , 细度达到 4.9 tex , 在外观形态上表面基本光滑,纤维分离较好,轮廓清晰,但同时部分纤维表面还有少许粗糙。这是生物细化本身的缺陷所致,即细化不彻底,但是生物细化的优势是无可替代的,它的优势确定了它在细化工艺上广阔的发展空间。

(2) 由葛麻纤维的红外分析可以看出,细化后葛麻纤维中半纤维素、木质素成分减少,纤维素相对含量增加,同时纤维结晶度提高 3 倍多,总体性能较好。说明对葛麻进行细化处理可以使纤维的可纺性指标得到显著提高,纤维品质得到改善。

(3) 今后还需进一步探索在生物酶处理的基础上加上超声波或化学等手段来克服生物细化的缺点,并且达到对纤维细化指标实现完全掌控,使其生产出所需各类葛麻纤维,为其在纺织领域的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 梁刚毅. 水土保持型经济植物葛麻的光合特征研究 [D]. 西安:西北农林科技大学, 2007.
- [2] JAYASINGHE C K. The role of leguminouse covers crops in soil improvement with special reference to the nitrogen economy of tropical rubber soils [J]. Bulletin of the Rubber Research Institute of Sri Lanka, 1991, 28: 23-26.
- [3] 杨月琴, 徐海涛. 水土保持新秀葛麻 [J]. 河南农业, 2001 (6): 11.
- [4] 尹巍, 王帅. 葛根淀粉分离纯化及其药用价值现状分析[J]. 粮食加工, 2008, 33(1): 84-86.
- [5] 李亚玲, 任小松, 杨燕. 苕麻生物脱胶技术的应用优势[J]. 四川农业科技, 2009(6): 52.
- [6] 何晓红, 俞建勇, 刘丽芳. 不同生物酶处理对黄麻纤维的影响[J]. 纺织科技进展, 2008(6): 73-75.
- [7] 马洪雨, 王占奎, 俞阆, 等. 黄麻生物脱胶研究进展[J]. 湖南农业科学, 2009(11): 11-14.
- [8] 杜兆芳, 曹建飞, 方木胜. 黄麻酶脱胶工艺研究[J]. 安徽农业大学学报, 2005, 32(1): 98-100.
- [9] 杨英贤. 麻纤维脱胶的现状与对策[J]. 山东纺织科技, 2005 (1): 51-54.
- [10] 明律法, 蒋耀兴, 金鹏辉. 桑皮纤维生物酶脱胶技术探讨[J]. 国外丝绸, 2009(6): 18-20.